

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62027412 A**(43) Date of publication of application: **05.02.87**

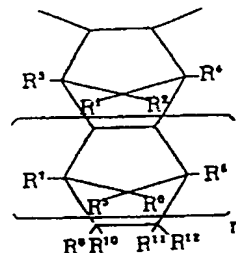
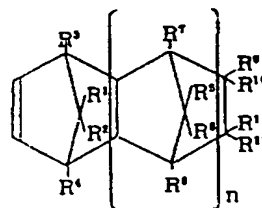
(51) Int. Cl.

C08F277/00**C08F255/02**(21) Application number: **60166895**(22) Date of filing: **30.07.85**(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**(72) Inventor: **MINAMI SHUJI**
KAJIURA HIROICHI**(54) MODIFIED CYCLOOLEFIN COPOLYMER****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a modified cycloolefin copolymer improved in adhesion to metals or resins other than polyolefins and compatibility with other resins, by graft-copolymerizing a modifying monomer component such as a styrenic hydrocarbon or an unsaturated epoxy monomer with a cycloolefin copolymer.

CONSTITUTION: A modified cycloolefin copolymer obtained by graft- copolymerizing a monomer component selected from the group consisting of an α,β -unsaturated carboxylic acid and/or its derivative (a), a styrenic hydrocarbon (b), an organosilicon compound (c) having an olefinic unsaturated bond and a hydrolyzable group and an unsaturated epoxy monomer (d) with a cycloolefin copolymer. Said cycloolefin copolymer is a random copolymer containing a cycloolefin of formula I (wherein R¹WR¹² are each H, alkyl or a halogen and n is 0 or ≥ 1) and at least ethylene as a comonomer, and in the copolymer the cycloolefin takes the structure of formula II. The constitution of the modified cycloolefin copolymer is such that 0.1W50pts.wt. grafting monomer is present per 100pts.wt. cycloolefin copolymer.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio



⑤ Int. Cl.⁴C 08 F 277/00
255/02

識別記号

庁内整理番号

6681-4J
6681-4J

④ 公開 昭和62年(1987)2月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

④ 発明の名称 変性環状オレフィン共重合体

① 特 願 昭60-166895

② 出 願 昭60(1985)7月30日

⑦ 発 明 者 南 修 治 大竹市御園1丁目2番5号
 ⑧ 発 明 者 梶 浦 博 一 大竹市御園1丁目2番7号
 ⑨ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑩ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

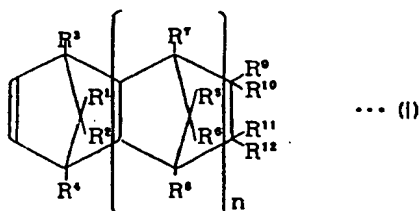
変性環状オレフィン共重合体

2. 特許請求の範囲

- (1) 環状オレフィン共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体、スチレン系炭化水素、オレフィン系不飽和結合及び加水分解可能な基をもつ有機珪素化合物、不飽和エポキシ単量体からなる群より選ばれるモノマー成分をグラフト共重合した変性環状オレフィン共重合体であつて、

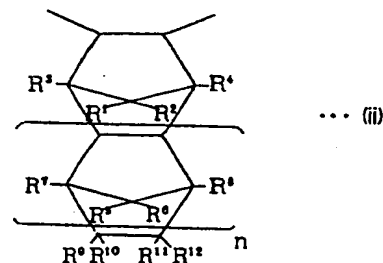
(A) 該環状オレフィン共重合体は、

- (A-1) 式(I)の環状オレフィンと少なくともエチレンをコモノマー成分として含むランダム共重合体であり、



(ここで $R^1 \sim R^{12}$ は水素、アルキル基又はハロゲンであつて各同一又は異なつていてもよく、また R^9 又は R^{10} と R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよい。 n は0又は1以上の正数であつて、複数回繰り返される $R^1 \sim R^4$ は各同一又は異なつていてもよい。)

(A-2) 環状オレフィン共重合体中で実質的に式(II)の構造をとつており、



(B) 該変性環状オレフィン共重合体は、

- (B-1) 前記グラフトモノマーの割合が、環状オレフィン共重合体100重量部に対して0.1~50重量部の範囲内にあり、
 (B-2) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.03~20 dl/gの範囲内

内である、

ことにより定義づけられる変性環状オレフィン共重合体。

- (2) 式(i)の環状オレフィンにおいて n が1以上である特許請求の範囲第1項記載の変性環状オレフィン共重合体。

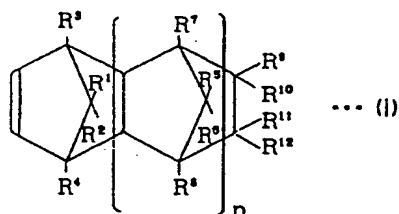
3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は接着性を改良した環状オレフィン共重合体に関する。

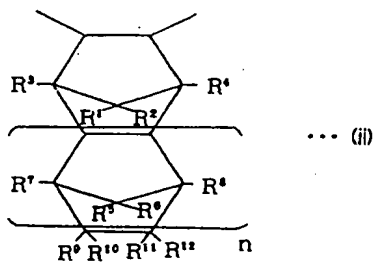
〔従来の技術〕

出願人は、先に重合体中に式(ii)で示すような環状オレフィン構造を有した新しい重合体を提案した。かかる重合体は透明性、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、電気的性質、機械的強度に優れ、成形性、寸法安定性にも優れており、その構造及び性質から見て非晶性ポリオレフィンとも言える重合体である。しかし残念ながら、この重合体は他の材料とくに金属



(ここで $R^1 \sim R^{12}$ は水素、アルキル基又はハロゲンであつて各同一又は異なつていてもよく、また R^9 又は R^{10} と R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよい。 n は0又は1以上の正数であつて、複数回繰り返される $R^3 \sim R^8$ は各同一又は異なつていてもよい。)

- (A-2) 環状オレフィンは共重合体中で実質的に式(ii)の構造をとつており、



やポリオレフィン以外の樹脂との接着性あるいは相溶性が悪いという問題がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明が解決しようとする課題は、金属や合成樹脂との接着性が良くまた他の樹脂と混合した場合相溶し易い環状オレフィン重合体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は、環状オレフィン共重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体(ii)、スチレン系炭化水素(iii)、オレフィン系不飽和結合及び加水分解可能な基をもつ有機珪素化合物(iv)、不飽和エポキシ単量体(v)からなる群より選ばれるモノマー成分をグラフト共重合した変性環状オレフィン共重合体であつて、

〔A〕 該環状オレフィン共重合体は、

- (A-1) 式(ii)の環状オレフィンと少なくともエチレンをコモノマー成分として含むランダム共重合体であり、

〔B〕 該変性環状オレフィン共重合体は、

- (B-1) 前記グラフトモノマーの割合が、環状オレフィン共重合体100重量部に対して0.1~50重量部の範囲内にあり、

- (B-2) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.03~20dl/gの範囲内である、ことにより定義づけられる変性環状オレフィン共重合体である。

〔作用及び効果〕

環状オレフィン共重合体

本発明において(ii)~(v)のいずれかのモノマー成分がグラフト共重合される環状オレフィン共重合体は、式(ii)で示される環状オレフィンが共重合体中で主として式(ii)で示される構造になつてゐるのである。好ましい態様は式(ii)の $R^1 \sim R^{12}$ のうちいずれかは水素である環状オレフィンを使用したものである。更に n が1以上の環状オレフィンをを用いると、とくに耐熱性の優れたものとなり好ましい。

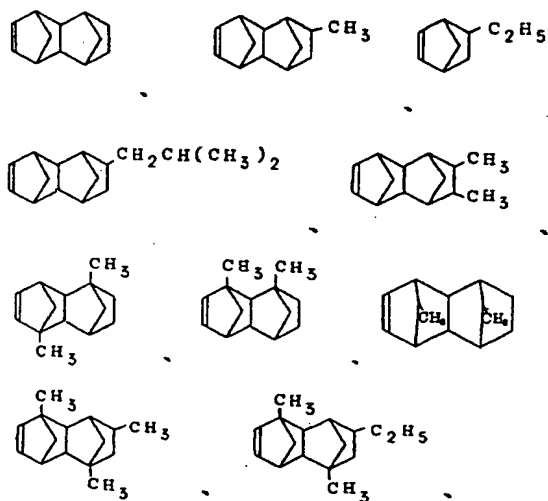
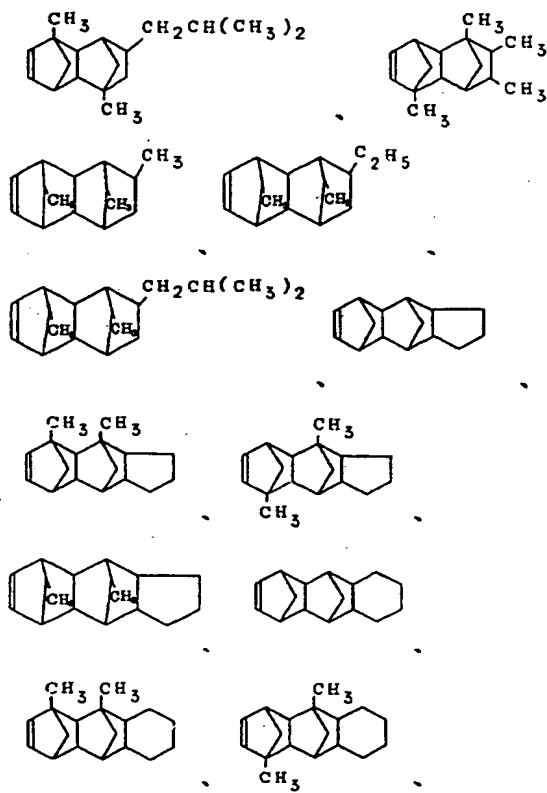
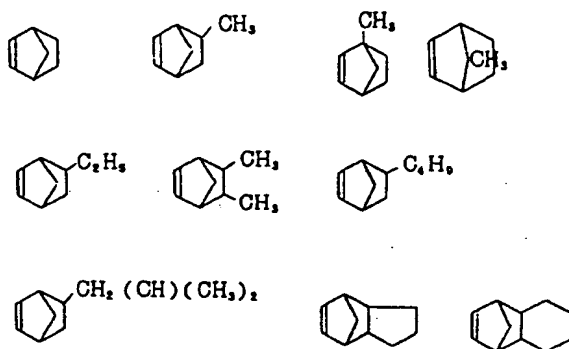
環状オレフィン共重合体は、式(ii)で示される環

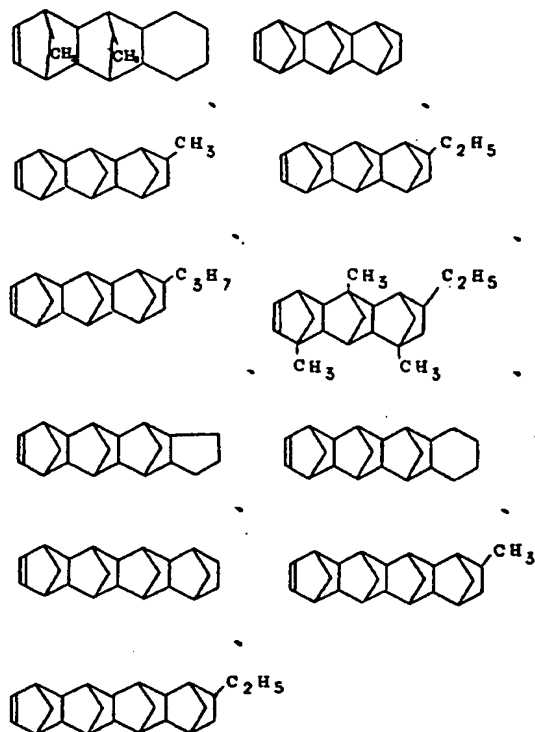
状オレフィンのほかに少なくともエチレンを共重
成分として含むものであり、必要に応じて他の
α-オレフィン等第3モノマー成分が共重合され
たものである。尚ここで式(i)で示される環状オレ
フィンは、種類が異なつても式(i)に含まれる限り
一つのモノマー成分と考える。通常、共重合体中
におけるエチレン/式(i)の環状オレフィンのモル
比は5/95~95/5の範囲を採ることができる。
しかし多くの場合、環状オレフィン同志が連続し
て結合するケースよりも、環状オレフィンと次の
環状オレフィン構造単位の間にはエチレン単位
の存在するケースが多いため、前記範囲のモル比
のうち40/60~90/10の範囲を採るのが好まし
い。また第3モノマー成分以降の多成分モノマー
を含む場合は、これらの多成分モノマー合計量/
式(i)の環状オレフィンのモル比が5/95~95/5、
とくに30/70~90/10の範囲内にある。

環状オレフィンは共重合体中で式(i)の構造とな
っているが、この構造をとることにより耐熱性、
耐熱老化性に優れる。このような構造であること

は、重合体の炭素価が通常5以下その多くが1以
下、したがってグラフト共重合されたあとも5以
下多くが1以下であること、更に¹³C-NMRによ
つても裏付けられる。

式(i)で示されるモノマー成分の具体例を示すと
以下のものを挙げるができるが、ここで示さ
れる例は極めて限定されたものであつて、式(i)
で示されるものであれば如何なるものも本発明のモ
ノマー成分になり得る。





環状オレフィン及びエチレンと共に共重合可能な第3モノマー成分以降の例としては、たとえばプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-デセンなどの炭素原子数3以上の α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセンなどのシクロオレフィン、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンあるいは1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどのポリエンを挙げることができる。

上記のモノマー成分を使用して式(II)に示す構造を有した環状オレフィン共重合体を製造するには、周知のチーグラ-系触媒により重合すればよい。チーグラ-系触媒は高活性触媒として知られているマグネシウム化合物に担持されたチタン化合物、あるいはバナジウム系化合物とアルキルアルミニウム系化合物のような還元剤とよりなる触媒であ

り、とくにバナジウム系触媒が好ましい。重合触媒及び重合方法のより詳しい内容は、特願昭60-110545、113074号等の開示してあるのでここでは省略する。そしてこのようにして得られた共重合体は低結晶性、多くが非晶性である。

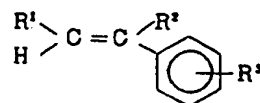
変性単量体

グラフト共重合に使用する変性単量体は、前記(㉑)～(㉒)から選ばれる。

(㉑)の不飽和カルボン酸またはその誘導体成分単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸[®])、メチル-エンドシス-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸[®])などの不飽和ジカルボン酸の酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物、エステルなどの不飽和ジカルボン酸の誘導体が挙げられ、具体的には、塩化マレニル、

マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどが例示される。これらの中では、不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物が好適であり、とくにマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好適である。

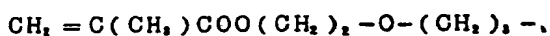
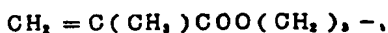
(㉒)のスチレン系炭化水素成分単位は、式



(式中、R¹、R²及びR³はそれぞれ水素原子または低級アルキル基を示す。)で表われる化合物である。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-イソプロピルスチレン、*m*-イソプロピルスチレン、*p*-イソプロピルスチレンなどを例示することができる。これらのスチレン系炭化水素成分のうちではスチレン、*m*-メチルスチレン又は*p*-メチルスチレン成分であることが好適である。

(c)のオレフィン性不飽和結合と共に加水分解可能な基をもつ有機珪素化合物は、一般式 $R^1 R^2 SiY^1 Y^2$ 、 $R^1 XSiY^1 Y^2$ または $R^1 SiY^1 Y^2 Y^3$ で示されるものが例示できる。式中 R^1 、 R^2 はオレフィン性不飽和結合を有し、炭素、水素及び任意に酸素からなる1価の基であり、各同一または相異なつてもよい。

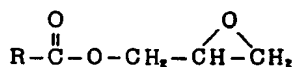
このような基の例としては、ビニル、アルリル、ブテニル、シクロヘキセニル、シクロペンタジエニルがあり、とくに末端オレフィン性不飽和基が好ましい。その他の好ましい例には末端不飽和酸のエステル結合を有する



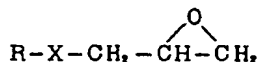
などの基を挙げることができる。これらのうちビニル基が最適である。Xはオレフィン性不飽和結合を有しない有機基であり、例えば1価の炭化水素基であるメチル、エチル、プロピル、テトラデシル、オクタデシル、フェニル、ベンジル、トリ

トキシ)シランなどが例示できる。しかしビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシランなども同様に用いることができる。

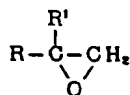
(d)の不飽和エポキシ単量体としては1分子中に重合可能な不飽和結合及びエポキシ基を各1個以上有した単量体を表わす。このような不飽和エポキシ単量体としては、例えば一般式、



(ここで、Rは重合可能なエチレン性不飽和結合を有する炭化水素基である)で示される不飽和グリシジルエステル類及び一般式、



(ここで、Rは前式のものと同じ、Xは $-CH_2-O-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-O-$ で表わされる2価の基である)で示される不飽和グリシジルーエーテル類および一般式、



ルなどの基があり、またこれらの基は、ハロゲン置換炭化水素基でもよい。基 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は各々同一又は相異なる加水分解可能な基であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、メトキシエトキシのようなアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ホルミロキシ、アセトキシ、プロピオノキシのようなアシロキシ基、オキシム、例えば $-ON=C(CH_3)_2$ 、 $-ON=CHCH_2C_2H_5$ 及び $-ON=C(C_2H_5)_2$ または置換アミノ基及びアリールアミノ基、例えば $-NHCH_3$ 、 $-NHC_2H_5$ および $-NH(C_2H_5)_2$ などがあり、その他任意の加水分解し得る有機基である。

本発明において好ましく使用される有機珪素化合物は一般式



で表わされる化合物であり、とくに基 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 が等しい有機珪素化合物が適している。これらのうちでもビニルトリスアルコキシシランが好適であり、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエ

(ここで、Rは前式のものと同じ、 R^1 は水素またはメチル基である)で表わされるエポキシアルケン類などを挙げることができる。

具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、フタル酸のモノ及びジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ(2.2.1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸[®])のモノ及びジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ(2.2.1)ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸[®])のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びジグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のグリシジルエステル、アリルグリシジルーエーテル、2-メチルアリルグリシジルーエーテル、スチレン-p-グリシジルーエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ

—3—メチル—1—ペンテン、5,6—エポキシ—1—ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを例示することができる。これらの中ではグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好ましい。

グラフト反応

グラフト共重合体を製造するには公知の種々の方法が採用でき、例えば環状オレフィン共重合体を溶融させ変性単量体を添加してグラフト共重合させる方法あるいは溶媒に溶解させ変性単量体を添加して共重合させる方法がある。いずれの場合にも効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。ラジカル開始剤としては有機ペルオキシド、有機ペルエステル、アゾ化合物などがあるが、電離性放射線、紫外線等もラジカル発生に用い得る。

変性環状オレフィン共重合体

前述のグラフト反応によつて得られる変性環状オレフィン共重合体における変性単量体のグラフ

れず、着色ムラなどを生ずる。また20dl/gより大きくなると溶融粘度が高くなり過ぎ成形性が不良となり、接着剤層として使用する場合は積層成形性が不良となる。

また本発明の変性共重合体は耐熱性に優れる。すなわち耐熱性の一つの指標であるガラス転移温度が高い。動的弾性測定計(DMA)によるガラス転移温度が通常20~250℃、多くは30~220℃、TMA(Thermo-mechanical Analyser:デュボン社製)によつて荷重49g、石英針(直径0.635mm)を用い5℃/minの昇温速度で針が0.1mm侵入する温度を軟化温度とすると通常20~230℃、多くは30~200℃の範囲内にある。

変性共重合体の密度は、ASTM D 1505に規定する方法で通常0.95~1.20g/cm³、多くが0.96~1.10g/cm³の範囲内にある。

本発明の変性共重合体は周知の方法によつて成形加工される。たとえば単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリュウ押出機、円錐二本スクリュウ押出機、コニダ、プラティファイケーター、

ト量は、環状オレフィン共重合体100重量部に対して通常0.1~50重量部、好ましくは0.5~35重量部の範囲である。グラフト量が0.1重量部未満であると金属との接着性能が低下したり、ポリオレフィン以外の合成樹脂との相溶性が悪くなりまた接着性も低下する。一方、50重量部を越えるとポリオレフィンとの相溶性が悪くなり、ポリオレフィンとの接着強度などが低下し、また経済的にも不利である。

変性単量体は、環状オレフィン共重合体における環状オレフィン構造単位部あるいはエチレン構造単位部さらには第3モノマー成分以降の多成分モノマー成分単位部にグラフト反応により導入される。

変性環状オレフィン共重合体の135℃デカリンによる極限粘度(η)は0.03~20dl/g、とくに0.05~5dl/gの範囲にあることが好ましい。0.03dl/gより小さくなると溶融粘度が低くなり過ぎ、例えばポリオレフィン以外の樹脂の顔料分散剤として使用する場合に十分な分散効果が得ら

ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、ブロー成形、回転成形などを行う。また成形加工にあつては、必要に応じて周知の添加剤すなわち耐熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、合成油、天然油、無機および有機の充填剤、染料、顔料などを添加してもよい。

このような添加剤としては、たとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例示できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3,5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジ

ン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリツクアシッド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブ

ルプロパン、ペンタエリスリトール、トリシヒドロキシイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₁₂~C₁₈混合アルキル-4,4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキ

チル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2,3,4,5,6,7,8,9,10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

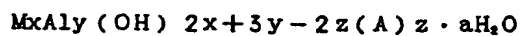
硫黄系酸化防止剤としてはたとえばジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロ-

シフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-

オキサー 10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフエニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば α 、 β 、 γ 、 δ の各種トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなど、

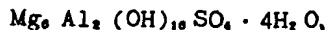
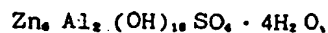
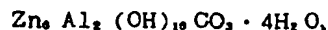
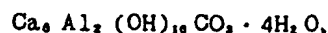
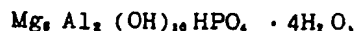
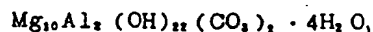
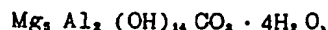
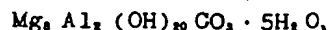
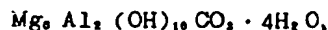
また別には一般式



(ここでMはMg、CaまたはZn、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、aは0ま

-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフエニル-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフエニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフエニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフエニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフエニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフエノール)Ni塩、(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフエノラート))-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert

たは正数をあらわす)で示される複化合物、たとえば



などを配合してもよい。

また特表昭55-501181号に開示されている2-ベンゾフラノン系化合物、たとえば3-フェニル-2-ベンゾフラノン、3-フェニル-5,7-ジ-tert-ブチル-2-ベンゾフラノンなどを配合してもよい。

光安定剤としてはたとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4

-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類及びN'-2-メチルフエニル-N-2-エトキシ-5-tert-ブチルフエニルシユウ酸ジアミド、N-2-エチルフエニル-N'-2-エトキシフェニルシユウ酸ジアミドなどのシユウ酸ジアニリド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジン)セバシエート、ポリ{(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル{4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジル)イミノ}ヘキサメチレン}、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ビペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙げられる。

滑剤としてはたとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン酸、ラウリン酸、

ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

充填剤としては、ガラス繊維、銀又はアルミニウムコートガラス繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、ケブラー[®]繊維、超高弾性高強度ポリエチレン繊維などの無機または有機の繊維状充填剤、タルク、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カル

または前記の重合体を構成するモノマー同志の共重合体たとえばエチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・イソブチレン共重合体、スチレン・イソブチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、エチレンおよびプロピレンとジエンたとえばヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどとの3元共重合体、

あるいはこれらの重合体のブレンド物、グラフト重合体、ブロック共重合など、

(b) ハロゲン含有ビニル重合体、

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなど、

(c) α 、 β -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体、

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、

または前記の重合体を構成するモノマーとその

シウム、硫酸マグネシウム、グラフアイト、ニッケル粉、銀粉、銅粉、カーボンブラック、銀コートガラスビーズ、アルミニウムコートガラスビーズ、アルミニウムフレーク、ステンレスフレーク、ニッケルコートグラフアイトなどの粉末状、粒状、フレーク状の無機または有機の充填剤が例示できる。

他の重合体とのブレンド

さらに本発明の変性重合体は公知の種々の高分子量又は低分子量の重合体と配合して使用することも可能であり、また種々の重合体同志の接着剤層としても使用することが可能である。かかる重合体の例としては、

(d) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体、

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を有していてもよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、

他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合など、

(e) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体、

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体など、

(f) エポキシドから誘導された重合体、

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグシジルエーテルから誘導された重合体など、

(g) ポリアセタール、

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、モノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど、

(h) ポリフエニレンオキシド、

(i) ポリカーボネート、

(j) ポリスルフォン、

(k) ポリウレタンおよび尿素樹脂、

(l) ジアミンおよびジカルボン酸および／またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など、

(m) ジカルボン酸およびジアルコールおよび／またはオキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されたポリエステル、

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール-シクロヘキサントレフタレートなど、

(n) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体、

えない。一例として前述の各種重合体への顔料分散剤、つや出し剤、カーボンインキ基剤、静電複写用トナー、着色助剤等への利用を挙げることができる。

更に別には、本発明の変性共重合体は各種の有機溶媒に溶解した重合体溶液の状態で使用したり、水や不溶性有機溶媒（アルコール、ケトン、エーテルなど）に分散させた分散液の形で使用してもよい。

本発明の変性共重合体の別の利用分野として、絶縁性コート剤、導電性塗料、コンデンサー、光ファイバーのクラッド又はコア、電子写真用トナー、レーザープリンタートナー、表示素子用封止剤、IC用封止剤、金属・セラミックスの鏡面保護コート材なども例示できる。

〔実施例〕

本発明の内容を好適な実施例でもつて以下に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的が損われない限り如何なる態様も可能である。

具体的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂など、

(o) アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、

(p) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂、

(q) 天然重合体、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、

あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテルなど、

が例示できる。

更に低分子量の変性共重合体例えば0.5dl/g以下のものはワックスとして通常使用されているあらゆる分野に使用可能であり、この場合公知の種々のワックスを混合して用いても一向に差し支

〈参考例〉

本実施例で使用する環状オレフィン共重合体を以下の例に従つて合成した。

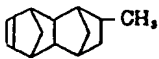
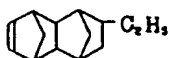
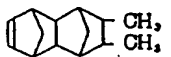
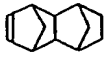

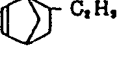
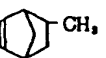
攪拌翼を備えた2ℓガラス製重合器を用いて、連続的に、エチレンと環状オレフィン（2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン：表1の(3)、以下M-DMONと略）の共重合反応を行なつた。すなわち、重合器上部から、M-DMONのトルエン溶液を、重合器内でのM-DMON濃度が60g/ℓとなるように毎時0.9ℓ、触媒としてVO(OC₂H₅)Cl₂のトルエン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5mmol/ℓとなるように毎時0.7ℓ、エチルアルミニウムセスキクロリド(Al(C₂H₅)₃Cl₃)のトルエン溶液を、重合器内でのアルミニウム濃度が2mmol/ℓとなるように毎時0.4ℓの速度でそれぞれ重合器中に連続的に供給し、一方、重合器下部から、重合器中の重合液が常に1ℓになるように連続的に抜き出す。また、重合器上部から、エチレンを毎時35ℓ、窒素を毎時80ℓの速度で供給

する。共重合反応は、重合器外部にとりつけられたジャケットに冷媒を循環させることにより10℃で行なつた。上記条件で共重合反応を行うと、エチレン・M-DMONランダム共重合体を含む重合反応混合物が得られる。重合器下部から抜き出した重合液に、ノタノールを少量添加して重合反応を停止させ、大量のアセトン/メタノール中に投入して、生成共重合体を析出させた。共重合体を充分にアセトンで洗浄後、80℃で一昼夜減圧乾燥した。以上の操作で、環状オレフィン共重合体(エチレン・M-DMONランダム共重合体)が毎時30gの速度で得られた。

^{13}C -NMR分析で測定した共重合体のエチレン組成は63モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.92であつた。

以上の方法で以下の実施例に使用する環状オレフィン共重合体を合成したが、他の環状オレフィン(使用した環状オレフィンは表1に記載した)共重合体も上記重合例に沿つて合成した。

表1 環状オレフィン

	化 合 物 名	
(ア)		2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン(M-DMONと略)
(イ)		2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン(E-DMONと略)
(ウ)		2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン(DM-DMONと略)
(エ)		1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン(DMONと略)
(オ)		12-メチルヘキサシクロ[6,6,1,1 ^{3,6} ,1 ^{10,13} ,0 ¹⁷ ,0 ¹⁶]-4-ヘプタデセン(MHHDと略)
(カ)		6-エチルビスシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン(ETNBと略)
(キ)		6-メチルビスシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン(MNBと略)

実施例 1

エチレン・M-DMONランダム共重合体(デカリン中135℃における極限粘度(η)0.92dl/g、エチレン含有量63モル%)50gをガラス製反応器内、窒素雰囲気下、125℃でトルエン500mlに溶解させた。その後無水マレイン酸(MAHと略)のトルエン溶液(9.8g/30ml)およびジクミルパーオキシド(DCPと略)のトルエン溶液(0.27g/30ml)を別々の導管から4時間かけて徐々に供給した。

なお、MAHはトルエンへの溶解性が低いので、赤外線ランプで加熱して溶解し、しかも供給が終了するまで加熱を続けた。

供給終了後、さらに2時間反応を続け、反応終了後、室温まで冷却した。反応溶液を大量のアセトン中に投入しポリマーを析出させた。該グラフト・エチレン・M-DMON共重合体を濾過後、更にアセトンでくり返し洗浄し、80℃で1昼夜減圧乾燥し、目的のMAH・グラフト・M-DMON共重合体を得た。この変性共重合体の酸素分析を

行ないMAHのグラフト量を求めたところ1.6wt%のMAHがグラフトされていることがわかった。また、この変性共重合体の135℃デカリン中で測定した極限粘度(η)は0.87dl/gであつた。また、ASTM D1505による密度は1.021g/cm³であり。ガラス転移温度T_gは、デュボン社製Dynamic Mechanical Analyser(DMA)により、損失弾性率E''を5℃/minの昇温速度で測定し、そのピーク温度から求めたところ136℃であつた。

実施例2ないし9

実施例1のグラフト条件あるいは実施例1のエチレン・M-DMONランダム共重合体のかわりに、表1に示した環状オレフィンとエチレンとのランダム共重合体を用いた他は同様にしてMAHグラフト共重合体を合成した。結果を表2に示した。

表 2

環状オレフィンランダム共重合体					グラフト条件	
		エチレン				
	名 称	含量 (mol%)	(η)	使用量(g)	MAH (g/30ml)	DCP (g/30ml)
実施例 1	エチレン・M-DMON	63	0.92	50	9.8	0.27
2	"	68	0.08	"	"	"
3	エチレン・E-DMON	71	0.94	"	4.9	"
4	エチレン・DM-DMON	69	1.12	"	9.8	"
5	エチレン・DMON	80	1.34	"	"	"
6	"	"	"	"	19.4	"
7	エチレン・MHHD	74	0.76	"	9.8	"
8	エチレン・ETNB	71	1.38	"	"	"
9	エチレン・MNB	77	1.64	"	"	"

表2 (つづき)

変性共重合体の物性				
	MAH グラフト量 (wt%)	(η)	Tg (DMA法)	密度 (g/cm^3)
実施例 1	1.6	0.87	136	1.021
2	1.4	0.07	115	1.020
3	1.2	0.92	106	1.018
4	1.7	1.10	112	1.010
5	1.5	1.30	101	1.024
6	2.7	1.33	104	1.030
7	1.4	0.74	122	1.027
8	1.5	1.15	72	0.977
9	1.5	1.30	66	0.967

実施例 10 ないし 18

実施例 1 および実施例 2 において、グラフト反応に使用するモノマーを変えた他は同様にして反応を行なった。結果を表 3 に示した。

なお、実施例 10 ないし 12 については、ポリマーの回収溶媒をアセトンのかわりにメチルエチル、
クトンを溶媒として用いた。

表

3

環状オレフィンランダム共重合体					グラフト条件		
エチレン							
		含量 (mol%)	[η]	使用量 g	モノマー	量 (%)	DCP (%)
実施例 10	エチレン・M-DMON	63	0.92	50	スチレン	10	0.34
11	"	"	"	"	"	100	"
12	"	68	0.08	"	"	10	"
13	"	63	0.92	"	ビニルトリメトキシシラン	5	0.33
14	"	"	"	"	"	30	"
15	"	68	0.08	"	"	5	"
16	"	63	0.92	"	グリンジルメタクリレート	20	0.27
17	"	"	"	"	"	10	"
18	"	68	0.08	"	"	20	"

表3 (つづき)

変性共重合体の物性				
	グラフト量 (wt%)	[η]	Tg (DMA法)	密度
実施例 10	1.5	0.90	134	1.020
11	4.2	0.94	136	1.022
12	1.4	0.07	114	1.018
13	1.3	0.93	134	1.021
14	3.2	0.94	132	1.022
15	1.2	0.08	113	1.017
16	2.6	0.93	134	1.020
17	1.3	0.91	132	1.021
18	2.3	0.09	111	1.019

実施例 19

実施例 1 で得た変性環状オレフィン共重合体を未変性環状オレフィン共重合体に 10wt% プレンドし 15mm ϕ のペレタイザーを用いてペレット化した。厚さ 0.1mm の 6-ナイロンフィルム上に、上記で得たペレットを置き、プレス成型機を用いて 1.1mm 厚のナイロンフィルムと変性環状オレフィン共重合体組成物の積層シートを作った。このシートから巾 10mm、長さ 65mm の試験片を取り、ナイロンと環状オレフィン組成物の間の層間接着強度を測定した。その結果、はく離強度は 2.16 kg/inch であった。

比較例 1

実施例 19 で未変性環状オレフィン共重合体のみを用いた他は同様にして積層シートを作ろうとしたが、実質的に接着せず、試験を行なうことができなかった。

あった。

実施例 22

実施例 20 において、スチレン変性環状オレフィン共重合体のかわりに実施例 16 で得たグリシジルメタクリレート変性環状オレフィン共重合体、アクリロニトリル系共重合体のかわりにポリエチレンテレフタレート〔三井ベツト樹脂(株)、J-135〕を用いた他は同様にして接着強度を測定したところ、680 g/cm の接着強度であった。

実施例 20

実施例 10 で得たスチレン変性環状オレフィン共重合体を一台の押出機で熔融し、2 層複合 T-ダイシート成形用ダに供給した。別途アクリロニトリル系共重合体〔Vistron 社製、商品名 Barex 210〕を別の押出機により熔融し、1mm + 1mm の二層シートを作成した。

このシートから 10mm の試験片を切り取り、Barex 210 とスチレン変性環状オレフィン共重合体の層間接着強度を測定したところ 550 g/cm の接着強度であった。

実施例 21

実施例 20 において、スチレン変性環状オレフィン共重合体のかわりに、実施例 13 で得たシラン変性環状オレフィン共重合体を用い、アクリロニトリル系共重合体のかわりにポリ塩化ビニリデン〔Dow Chemical Co 製、商品名 SARAN、XO5253-16〕を用いた他は同様にして層間接着強度を測定したところ接着強度は 570 g/cm で

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和